

22632

Ueber die  
**Schwefelbasischen Quecksilbersalze.**

Eine mit Genehmigung der Hochverordneten  
Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu

**DORPAT**

zur Erlangung

des

**Magistergrades der Pharmacie**

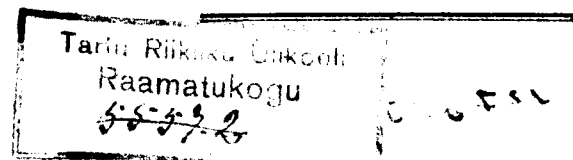
geschriebene

**ABHANDLUNG**

von

**Robert Palm**

aus Riga.



**DORPAT.**

Gedruckt bei Carl Schulz.

1861.

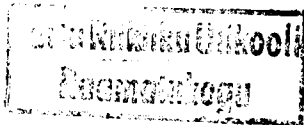
Der Druck ist unter der Bedingung gestattet, dass nach Beendigung desselben die vorschiftsmässige Zahl von Exemplaren der Censur-Behörde eingesandt werde.

Dorpat, den 10. Mai 1861.

**Dr. Rud. Buchheim,**

z. Z. Decan der med. Fakultät.

No. 107.  
(L. S.)



437690

Seinem Hochverehrten Lehrer

**Dr. C a r l C l a u s,**

ord. Professor der Pharmacie, wirkl. Staatsrath und Ritter Exc.

widmet diese Schrift

als geringes Zeichen seiner Hochachtung

der Verfasser.

Das edlere Salz  $Hg_2Cl_2$  wird durch die Einwirkung von Wasser in zwei Theile zerfällt, nämlich in  $HgCl_2$  und  $Hg_2O$ , welches letztere

als basisches, und  $Hg_2O$  als saures Salz angesehen werden kann. Die Bildung dieser beiden Verbindungen erfolgt durch die Einwirkung von Wasser auf  $Hg_2Cl_2$ .

Die richtige Einsicht in die Natur der Verbindungen, welche in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze und der ihnen entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor anfänglich durch Schwefelwasserstoffwasser hervorgebracht werden, verdanken wir H. Rose, der in einer lehrreichen Abhandlung diese Niederschläge als chemische Verbindung von Schwefelquecksilber mit angewandtem Quecksilbersalze constatirte.

Im Laufe der darauf folgenden Zeit ist diese Gruppe von Salzen von mehreren Chemikern zwar durch einzelne neue Thatsachen bereichert, jedoch nicht in erschöpfender Weise bearbeitet worden. Daher erschien es gerechtfertigt, wenn wissenschaftliche Untersuchungen, die zur weiteren Ausbildung dieser eigenthümlichen Quecksilbersalze beitragen könnten, unternommen wurden.

Die Veranlassung zur Wahl dieses Themas ist von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Claus ausgegangen,

dem ich für die mir ertheilten instructiven Winke, welche mich bei meinen praktischen Arbeiten leiteten, hiemit meinen innigsten Dank sage.

Es ist in dieser Arbeit mein Bestreben gewesen, das Bekannte hinsichtlich dieser Quecksilbersalze mit den Ergebnissen meiner eigenen Untersuchungen zu einem zusammenhängenden Ganzen zu gestalten. Ob mir solches gelungen ist, stelle ich dem nachsichtigen Urtheile des Sachkundigen anheim, dem die Schwierigkeiten, welche dem Anfänger bei einer solchen Arbeit vorliegen, nicht unbekannt sind.

## Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases gegen die Chloridlösungen der schweren Metalle.

Während Schwefelwasserstoffgas in den Chloridlösungen der meisten schweren Metalle sogleich schwarze oder gefärbte Niederschläge von Schwefelmetallen hervorbringt, welche letztere mit den Chloriden, aus denen sie gefällt wurden, bezüglich ihrer Constitution correspondiren, erleiden mehrere andere Chloridlösungen durch dasselbe Reagens eine derartige Zersetzung, dass ein niedereres Chlorid gebildet wird unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Dieses findet bekanntlich statt bei der Lösung des Eisenchlorids; dann bei der gelben Lösung des Uranoxyd's  $Ur_2O_3$  in Chlorwasserstoffsäure, wobei die Lösung durch gebildetes Uranchlorid  $UrCl$  grün gefärbt erscheint. Ebenso wird die indigoblaue und die braune Lösung des Iridiumchlorid's  $IrCl_2$  durch Schwefelwasserstoffgas sogleich entfärbt unter Bildung von Iridiumsesequichlorid  $Ir_2Cl_3$ . Wird endlich die Lösung des Rutheniumsesequichlorid's  $Ru_2Cl_3$  längere Zeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt (schneller erfolgt hier die Reduction beim Erhitzen des Ganzen), so fällt ein braunes Sulfuret nieder, und die Flüssigkeit nimmt eine lasurblaue Farbe an, welche wahrscheinlich von einer gebildeten löslichen Modification des Chlorid's  $RuCl$  herrührt. Hier wäre noch des Arsen's zu erwähnen. Denn es ist von Wackenroder und Ludwig schon früher nachgewiesen worden, dass das höchste Schwe-

felarsen  $AsS_3$  ein Gemenge von  $AsS_3$  und  $2S$  sein müsse. Wird nämlich durch eine wässrige Lösung von Arsensäure Schwefelwasserstoffgas geleitet, so erfolgt anfänglich eine Abscheidung von Schwefel und dann erst bildet sich das Schwefelarsen  $AsS_3$ .

Behandelt man den ganzen, mittelst Schwefelwasserstoffgas in der Lösung der Arsensäure erzeugten Niederschlag mit Ammoniakliquor, so löst sich  $AsS_3$  unter Zurücklassung von Schwefel auf. Diese Thatsache ist von H. Rose<sup>1)</sup> als vollkommen richtig bestätigt worden.

Verschieden von den eben bezeichneten Arten der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Lösungen der Metallchloride ist sein Verhalten gegen eine Lösung des Quecksilberchlorids. In einer solchen Lösung bringt bekanntlich Schwefelwasserstoffgas anfänglich einen weissen Niederschlag hervor, der bei weiterem successiven Behandeln mit diesem Reagens verschiedene Nuancen von Gelb, Roth, Orange und Bräunroth durchläuft, bis er schliesslich ganz in schwarzes einfach Schwefelquecksilber umgewandelt wird.

Hinsichtlich dieses ersteren, weissen Niederschlages waren die Chemiker lange im Unklaren, und die Ansichten, welche man über die Natur desselben geäussert hat, gingen weit aus einander. Die verbreitetste Ansicht bestand wohl darin, dass man ihn als ein Gemenge von Schwefel mit Quecksilberchlorid betrachtete, indem man das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases gegen eine Lösung des Quecksilberchlorids mit seinem Verhalten zu den Lösungen des Eisenchlorids, Uranchlorids, u. s. w. parallelisirte. Mehrere andere Chemiker, wie Guibourt<sup>2)</sup> und Taddei, suchten den in Rede stehenden weissen Nieder-

1) Vierteljahresschrift für praktische Pharm., von C. Wittstein IX Heft 2, Seite 201.

2) Annales de chimie et de physique T. I. p. 426.

schlag als eine Verbindung von Quecksilber mit Chlorschwefel geltend zu machen. Sie betrachteten diese Verbindung als analog den Cyanverbindungen constituirt, die kurz vorher von Gay-Lussac entdeckt worden waren.

Endlich klärte H. Rose<sup>3)</sup>, dieser grosse Analytiker, das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases gegen die Lösung des Quecksilberchlorids auf. Nach seinen analytischen Bestimmungen fand er den weissen Niederschlag zusammengesetzt aus den Elementen von zwei Aequivalenten einfach Schwefelquecksilber und einem Aequivalente Quecksilberchlorid, und widerlegte durch dieses Resultat nun gänzlich die Annahme, dass der besprochene weisse Niederschlag aus Quecksilberchlorid und Schwefel bestehe. Denn wäre die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Quecksilberchloridlösung der Art, dass diese beiden Produkte gebildet würden, so könnte die Analyse dieses weissen Niederschlages wohl die Elemente von einem Aequivalente Schwefelquecksilber und einem Aequivalente Quecksilberchlorid gegeben haben, aber nicht von zwei Aequivalenten des ersteren und einem Aeq. des letzteren.

Zugleich zeigte H. Rose, dass derselbe weisse Körper auch unter Umständen hervorgebracht werden könne, wo eine eventuelle Reduction des Quecksilberchlorids mittelst Schwefelwasserstoffgas gar nicht in Betracht zu ziehen sei: nämlich beim Digeriren von frisch gefälltem Schwefelquecksilber mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid.

Demnach erklärte H. Rose das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases gegen eine Quecksilberchloridlösung in der Art, dass anfänglich eine eigene, weisse, in Wasser gänzlich unlösliche Verbindung gefällt werde, die nach den Resultaten seiner Analysen, aus zwei Aeq. Schwefelquecksilber und einem Aeq.

3) Pogg. Annalen d. Chem. u. Phys. XIII, 50.

Quecksilberchlorid constituirte sei. Beim weiteren successiven Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas kann nun dieser weisse Niederschlag ganz in einfach Schwefelquecksilber umgewandelt werden. Auf analoge Weise vermag das Schwefelwasserstoffgas anfänglich in noch einigen anderen Metallchloridlösungen Verbindungen von Schwefelmetallen mit Chlormetallen hervorzubringen. So wird in einer viel freie Chlorwasserchlorssäure enthaltenden Bleilösung durch unzureichendes Schwefelwasserstoffgas anfänglich ein rother Niederschlag von der Formel:  $3PbS + PbCl$  bewirkt. Dieselbe Verbindung lässt sich auch erhalten beim längeren Digeriren von frisch gefälltem Schwefelblei:  $PbS$  mit einer Lösung von Chlorblei:  $PbCl$ . Eine Lösung von Antimonchlorid:  $SbCl_3$  in weinsäurehaltigem Wasser gibt mit wenig Schwefelwasserstoffgas zuerst einen hellgelben Niederschlag von Antimonsulfid:  $Sb_2S_3$  mit Antimonchlorid:  $SbCl_3$ . Beim Zinnchloride:  $StCl_2$  hat Dumas<sup>4)</sup> eine ähnliche Verbindung nachgewiesen. Das Zinnchlorid absorbt nämlich trockenes Schwefelwasserstoffgas, indem Salzsäure entweicht, wobei eine flüchtige, röthliche Verbindung von der Formel:  $St_2S_2 + 2StCl_2$  gebildet wird. Hieran schliesst sich noch der starre, leicht schmelzbare Körper von der Formel:  $Sb_2Cl_2S_2$ <sup>5)</sup>, welchen man erhält beim Zusammenbringen von unzureichendem Schwefelwasserstoffgas mit Antimonserpichlorid:  $SbCl_3$ ; denn er lässt sich auch betrachten als eine Verbindung von 2 Aeq. Antimon-supersulfid:  $Sb_2S_7$  mit 3 Aeq. Superchlorid:  $SbCl_5$ .

Für die Darstellung dieser Chlorosulfurete werden sich wahrscheinlich auch die Methoden anwenden lassen, nach denen Schneider<sup>6)</sup> das Wismuthchlorosulfuret dargestellt hat. Eine

dieselben besteht darin, dass man in einem weithalsigten Kolben Ammoniumwismuthchlorid,  $2NH_4Cl, BiCl_3$  bis zum Schmelzen erhitzt und in die Schmelze so lange dreifach Schwefelwismuth trägt, bis die Masse intensiv dunkelbraun geworden ist. Man pulvert den erkalteten Rückstand, behandelt wiederholt mit verdünnter Salzsäure und zieht auf diese Weise das Chlorwismuth aus. Es hinterbleibt bei dieser Operation ein Haufwerk von nadelförmigen Krystallen, die in sehr verdünnter Salzsäure unlöslich sind. Nach gehörigem Waschen sind sie das Wismuthchlorosulfuret,  $2BiS_2 + BiCl_3$ .

### Die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilberoxyd- und ihnen entsprechenden Quecksilberhaloidsalzen.

Nicht allein in einer Quecksilberchloridlösung, sondern auch in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze und in den ihnen correpondirenden Verbindungen des Quecksilbers mit Jod, Brom und Fluor bringt Schwefelwasserstoffgas anfänglich weisse, oder gelblich gefärbte Niederschläge hervor, die als chemische Verbindungen von Schwefelquecksilber  $HgS$  mit angewandtem Quecksilbersalze zu betrachten sind. Man kann hier im Allgemeinen sagen, dass alle Quecksilbersalze, die mit Quecksilberoxyd  $HgO$  basische Verbindungen bilden, auch mit dem Schwefelquecksilber sich vereinigen können. Eine Ausnahme macht in dieser Beziehung nur die Lösung des Cyanquecksilbers, in welcher schon die geringste Menge Schwefelwasserstoffgas sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber erzeugt; denn die verschiedensten Versuche, welche zu einer Vereinigung des Schwefelquecksilbers mit dem

4) Buchner's Repert. für Pharm. LX. 172.

5) Chloëz, Pharm. Centralblatt 1851, Seite 191.

6) Pharm. Centralblatt. 1855, Seite 12.

Cyanquecksilber hätten führen können, erwiesen sich ohne Resultate.

Alle Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den Quecksilbersalzen lassen sich nach H. Rose auch auf die Weise gewinnen, dass man frisch gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber mit überschüssiger Lösung eines Quecksilbersalzes so lange digerirt, bis das erstere sich zu einem weissen, oder bei Anwendung von Quecksilberjodid und Bromid, zu einem gelblichen Körper verbunden hat.

Diese Verbindungen sind, mit einigen Ausnahmen, ausgezeichnet durch eine bedeutende Constanz und eine gewisse Gleichmässigkeit bezüglich ihrer Zusammensetzung. Die meisten enthalten 3 Aeq. Quecksilber. Diese Dreizahl der Quecksilberäquivalente ist bei den bis jetzt analysirten Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit unorganischsaurem Quecksilbersalze ganz normal. Einige gehen aus der Vereinigung von 2 Aeq. Schwefelquecksilber mit einem Aeq. eines Quecksilbersalzes hervor; andere aus einem Aeq. des ersteren und zwei Aeq. eines Quecksilbersalzes; noch andere, indem gleiche Aeq. Schwefelquecksilber mit Quecksilbersalz zusammentreten. Dieses letztere Verhältniss treffen wir bei den Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den fettsauren Quecksilbersalzen an.

Die Farbe solcher Verbindungen ist immer weiss, wenn das angewandte Quecksilbersalz weiss war; dagegen sind die Verbindungen gefärbt, wenn das angewandte Quecksilbersalz gefärbt war, und in diesem letzteren Falle nähert sich die Farbe der Doppelverbindung der Farbe des Quecksilbersalzes, welches sich mit dem schwarzen Schwefelquecksilber verbunden hat. Alle sind ohne Ausnahme wasserleere Verbindungen; die meisten sind amorph, und nur die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit dem Quecksilberacetate und Formiate besitzen deutlich krystallinische Formen.

Die bis jetzt mehr bekannten Salze dieser Art sind folgende:

Namen	Formel	Farbe	Entdecker
Quecksilbersulfuretochlorid	$2\text{HgS} + \text{HgCl}$	weiss	H. Rose
Quecksilbersulfuretofluorid	$2\text{HgS} + \text{HgFl}$	weiss	
Quecksilbersulfuretobromid	$2\text{HgS} + \text{HgBr}$	gelblich	
Quecksilbersulfuretojodid	$2\text{HgS} + \text{HgJ}$	gelblichroth	
Quecksilbersulfuretonitrat	$2\text{HgS} + \text{HgO, NO}_3$	weiss	Jacobsohn <sup>7)</sup>
Quecksilbersulfuretosulphat	$\text{HgS} + 2(\text{HgO, SO}_3)$	weiss	
Quecksilbersulfuretochromat	$\text{HgS} + 2(\text{HgO, Cr. O}_3)$	ocherfarben	von mir analysirt
Quecksilbersulfuretoacetat	$\text{HgS} + \text{HgO, C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	weiss und	
Quecksilbersulfuretoformiat	$\text{HgS} + \text{HgO, C}_2\text{H}_3\text{O}_3$	krystallinisch	

Ausserdem habe ich die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit kohlensaurem-, propionsaurem, buttersaurem, baldriansaurem, milchsaurem und phosphorsaurem Quecksilberoxyde dargestellt, aber nicht analysirt. Auch diese Verbindungen sind weiss und amorph.

**Das Quecksilbersulfuretochlorid:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$**

Nach H. Rose entsteht diese Verbindung beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine überschüssige Lösung des Quecksilberchlorids. Der Niederschlag, auf diese Weise gewonnen, bleibt sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt und bildet mit derselben eine Milch. Es ist äusserst schwierig ihn durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen. Zweckmässiger ist es frisch gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber HgS mit einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung so lange digeriren zu lassen, bis ersteres sich völlig mit letzterem zu einem weissen Körper verbunden hat; schneller erfolgt die Vereinigung des Schwefelquecksilbers beim Kochen mit einer Lösung von Quecksilberchlorid. Ausserdem hat H. Rose<sup>8)</sup> nachgewiesen, dass die löslichen unterschwefligsauren Salze in

7) Poggendorff, Bd. 68. Seite 410.

8) H. Rose: Analytische Chemie.

einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid anfänglich einen weissen Niederschlag, die Verbindung:  $2 \text{HgS} + \text{HgCl}$ , hervorbringen.

Das feuchte Schwefelquecksilber zeigt ein so ausgezeichnetes Vereinigungsstreben zum Quecksilberchloride, dass, wenn man ersteres im Ueberschusse mit einer Quecksilberchloridauflösung zusammenbringt, dieser in gar nicht langer Zeit alles Quecksilberchlorid entzogen werden kann. In der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch empfindliche Reagentien kein Quecksilber nachweisen.

Andere Verhältnisse treten hier ein, wenn in der Hitze in der Art operirt wird, dass das Schwefelquecksilber im Augenblicke der Bildung mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung zusammenkommt. Wird zu diesem Zwecke in eine überschüssige, siedend heisse Quecksilberchloridlösung so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis neben dem gebildeten weissen Niederschlage noch reichlich Quecksilberchlorid gelöst vorhanden ist, so bringt dieses letztere eine namhafte Menge Schwefelquecksilbers in Lösung. Nach 3- bis 4maliger Filtration lässt sich diese Lösung gänzlich klar erhalten und zeigt dann die deutlichsten Reactionen des Schwefels.

Nach Schneider <sup>9)</sup> lässt sich dieses Sulfuretochlorid auch auf trockenem Wege erhalten. Hiernach schmilzt man 8 bis 10 Theile Quecksilberchlorid in Substanz mit einem Theile Zinnober zusammen, und zieht die weisse Masse mit siedendem Wasser aus um das überschüssige Quecksilberchlorid zu entfernen. Bei dieser Verfahrungsweise verbindet sich der Zinnober — wie leicht zu erwägen ist — nicht als solcher mit dem schmelzenden Quecksilberchloride, sondern er geht in der dabei stattfindenden Hitze in schwarzes Schwefelquecksilber über, und

<sup>9)</sup> Pogg., Annal. Bd. 95. S. 167.

dieses verbindet sich dann mit dem Quecksilberchloride. Das Verhalten des Chlors zum Schwefelquecksilber lässt sich ebenfalls benutzen, um eine Verbindung des letzteren mit Quecksilberchlorid zu erzielen, da das, durch seine Stabilität sonst so ausgezeichnete, Schwefelquecksilber vom Chlorgase energisch afficirt wird. Demzufolge übergiesst man 3 Aeq. schwarzes Schwefelquecksilber mit Chlorwasser von solch einem Chlorgehalte, als erforderlich ist zu einer Verbindung mit einem Aeq. Quecksilberchlorid. Alles Chlor wird mit grosser Schnelligkeit von dem Schwefelquecksilber fixirt; es bildet sich hier 1 Aeq. Quecksilberchlorid, welches sich dann weiter mit den zwei nach unzersetzten Aeq. Schwefelquecksilber zu unserer Verbindung vereinigt. Der ausgeschiedene Schwefel lässt sich durch Lösungsmittel desselben leicht entfernen. Bei diesem Verfahren sind in der Flüssigkeit immer Spuren von  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClH}$  nachzuweisen. Dem überschüssiges Schwefelquecksilber im Conflicte mit Chlor wird zwar so zersetzt, dass sich der grösste Theil des Chlors mit dem Quecksilber des Schwefelquecksilbers verbindet, und Schwefel in Substanz ausgeschieden wird; jedoch vereinigt sich hierbei auch ein geringer Theil des Chlors mit dem frei werdenden Schwefel zu Chlorschwefel. Dieser zerfällt dann weiter im Momente der Entstehung durch die Anwesenheit des Wassers in  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClH}$ . Daher ist bei dieser Darstellungsweise das Chlor im geringen Ueberschusse anzuwenden. Bei fortgesetztem Behandeln mit Chlorwasser kann das gebildete Sulfuretochlorid vollständig gelöst werden, wobei als Endprodukte der Zersetzung:  $\text{HgCl}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClH}$  auftreten. Die Gewinnungsweise des Sulfuretochlorids mittelst Chlor war hier anzuführen als eine Methode, die weniger praktischen Werth, als theoretisches Interesse besitzt.

Dieses Sulfuretochlorid ist die constanteste der Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilbersalzen; ihm

konnte auch beim langen Sieden mit Wasser keine Spur von Quecksilberchlorid entzogen werden; ebenso wenig antastbar zeigte es sich beim gleichen Verfahren mit Alkohol und Aether. Von den einfachen Säuren, ja sogar von concentrirter  $\text{SO}_3$  und mässig concentrirter  $\text{NO}_3$  wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen; nur Königswasser, Chlor und Brom vermögen es in Lösung zu bringen, wobei die Verbindung eine Zersetzung erleidet.

Allmählig mit kleinen Quantitäten einer Kalilösung übergossen wird diese Verbindung erst gelblich, dann roth und schliesslich schwarz. Aus dieser schwarzen Substanz, die aus 2 Aeq.  $\text{Hg S}$  und 1 Aeq.  $\text{Hg O}$  besteht, lässt sich durch Säuren das  $\text{Hg O}$  nicht entziehen; da alle Säuren sich sogleich mit dem  $\text{Hg O}$  verbinden, und dieses gebildete Quecksilbersalz sich dann weiter mit dem  $\text{Hg S}$  vereinigt. Nur die Blausäure  $\text{Cy H}$  vermag daraus alles  $\text{Hg O}$  zu lösen, weil das Cyanquecksilber mit dem  $\text{Hg S}$  keine Verbindung eingeht. Ammoniakliquor schwärzt die Verbindung sogleich. Bei erhöhter Temperatur wird das Sulfuretchlorid ebenfalls zersetzt. Allmählich in einer Glasröhre erhitzt, sublimirt zuerst Quecksilberchlorid, später Zinnober; erhitzt man es dagegen sehr rasch, so kann die Verbindung auch als Ganzes sublimiren.

**Das Quecksilbersulfuretobromid:  $2 \text{Hg S} + \text{Hg Br}$**

lässt sich auf dieselbe Weise gewinnen, wie das Sulfuretchlorid. Unterschweifigsäure Alkalien bringen in einer überschüssigen Lösung des Quecksilberbromids anfänglich einen gelblichen Niederschlag:  $2 \text{Hg S} + \text{Hg Br}$  hervor.

Beim Sulfuretchloride ist das Verhalten des Chlors gegen Schwefelquecksilber erörtert worden; analoge Erscheinungen finden statt bei der Einwirkung des Broms auf letzteres. Beim Ubergiessen von überschüssigem, frisch gefälltem Schwefel-

quecksilber mit einer alkoholischen Bromlösung lockert sich das erstere anfänglich ganz eigenthümlich auf und nimmt schnell eine gelbe Farbe an, indem sich der noch unzersetzte Theil des Schwefelquecksilbers mit dem gebildeten Quecksilberbromid zu einer zusammengeballten gelblichen Masse verbindet. Diese gelbe Masse kann dann weiter durch mehr Brom vollständig gelöst werden unter Bildung von  $\text{Hg Br}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Br H}$ .

Das Sulfuretobromid, durch Digestion von schwarzem Schwefelquecksilber mit Brom gewonnen, ist von gelblich weisser Farbe, nimmt aber beim Trocknen eine dunklere Nuance an. Durch Alkalien wird es langsamer geschwärzt, als die entsprechende Chlorverbindung; Säuren, selbst kochende  $\text{SO}_3$  und  $\text{NO}_3$  wirken weder lösend noch zersetzend darauf ein. Bei der Sublimation verhält es sich wie das Sulfuretchlorid.

**Das Quecksilbersulfuretojodid:  $2 \text{Hg S} + \text{Hg I}$**

Diese Verbindung lässt sich auf mehrfache Weise gewinnen. H. Rose erhielt sie, indem er überschüssiges Quecksilberjodid mit Schwefelwasserstoffwasser übergoss und das Ganze längere Zeit der Digestion unterwarf. Er erhielt auf diese Weise einen leichten, suspendirten gelben Niederschlag, der vermöge seiner Leichtigkeit durch Schlämmen von dem überschüssigen, noch unzersetzten Quecksilberjodide zu trennen war.

Nach Rammelsberg<sup>10)</sup> fällt Schwefelwasserstoffwasser aus einer gemischten Lösung von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in Chlorwasserstoffsäure ebenfalls zuerst dieses Jodosulfuret. Auch durch Digestion von schwarzem Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium lässt sich die Verbindung darstellen. Diese letztere Darstellungsweise ist die bequemste und sicherste. Das Verhalten des Jod's

10) Pogg.: Annalen III. 175.

gegen Schwefelquecksilber schliesst sich an das des Chlors und Broms; indessen ist die Wirkung des Jods auf das Schwefelquecksilber eine weniger energische, als die der beiden anderen Halogene. Wenn eine alkoholische Lösung von Jod mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber in solch einem Verhältnisse zusammengebracht wird, dass unsere Verbindung gebildet werden kann, so wird auch hier, wengleich sehr allmähig, eine zusammengeballte gelbe Masse hervorgebracht. Der hiebei ausgeschiedene Schwefel kann dann durch Lösungsmittel von der Verbindung getrennt werden.

In den folgenden Paragraphen soll noch eine andere Bildungsweise dieser Verbindung näher erörtert werden. Das Jodosulfuret ist, frisch bereitet, ein pomeranzengelbes Pulver, das sich gut trocknen lässt und dabei eine dunklere Färbung annimmt. Gegen chemische Agentien verhält es sich, wie das Sulfuretobromid.

**Das Quecksilbersulfuretofluorid:  $2\text{HgS} + \text{HgF}_2$**

Die Darstellung dieser Verbindung bietet nach H. Rose mehr Schwierigkeiten, als die der vorhergehenden, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Quecksilberfluorids. H. Rose stellte dieses Salz dar, indem er das Quecksilberfluorid mittelst Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefässe in Lösung brachte, und letztere dann mit unzureichendem Schwefelwasserstoffwasser versetzte. Hierbei wurde ein weisser schwerer Körper ausgeschieden, der auf einem Platintrichter mit besonderer Vorsicht ausgewaschen werden musste. Das Sulfuretofluorid ist schwach getrocknet, ein weisses Pulver, das aber in solchem Zustande noch Wasser enthält; beim stärkeren Trocknen giebt es auch dieses von sich und nimmt dann eine schwach gelbe Färbung an. In diesem gefärbten Zustande mit etwas

Wasser übergossen, wird es, unter Aufnahme desselben wieder weiss.

Das Sulfuretofluorid ist gegen Reagentien nicht so resistent, wie die vorher betrachteten Verbindungen. Schon beim Sieden mit Wasser wird es zersetzt, indem es in seine beiden Componenten zerlegt wird: in unlösliches Schwefelquecksilber und lösliches Fluorid. Dieses letztere wird aber weiter durch die Gegenwart des Wassers in lösliches saures- und unlösliches basisches Salz zerlegt. Von Kalilösung wird es anfänglich roth, dann beim Erhitzen schwarz gefällt; heisse Schwefelsäure zersetzt es sogleich, wobei der Dampf des Fluorwasserstoffes in Freiheit gesetzt wird, während das gebildete schwefelsaure Quecksilberoxyd sich mit dem Schwefelquecksilber verbindet.

**Das Quecksilbersulfuretonitrat:  $2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_3$**

Die in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze durch Schwefelwasserstoffgas anfänglich bewirkten Niederschläge setzen sich schnell ab, und lassen sich von den Flüssigkeiten, aus denen sie gefällt wurden, durch Filtration leicht trennen. Die meisten dürfen nur wenig ausgewaschen werden, da das Wasser ihnen die Säure, oder das mit dem Schwefelquecksilber verbundene Quecksilbersalz theilweise entzieht.

Das Sulfuretonitrat lässt sich bequem gewinnen, wenn eine Lösung des Nitrats so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, als der bewirkte Niederschlag in der Lösung noch vollkommen weiss zu werden vermag. Hierbei ist zu bemerken, dass, wenn das Nitrat im Verhältnisse zum angewendeten Schwefelwasserstoffgas im grossen Ueberschusse vorhanden war, eine bedeutende Menge des gebildeten Schwefelquecksilbers von dem Nitrate in Lösung gebracht wird, und der Niederschlag daher sehr gering erscheint. Ein Gewichtstheil des

Nitrat's kann im gelbsten und erwärmten Zustande ohngefähr  $\frac{1}{3}$  Gewichtstheil frisch gefällten Schwefelquecksilbers vollständig auflösen.

Das Sulfuretonitrat ist im frischgefällten Zustande vollkommen weiss, wird aber schon beim Trocknen in mässiger Hitze grau. Concentrirte Schwefelsäure ist ganz ohne Wirkung auf diese Verbindung; aber mit starker Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wechseln die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure ihre Plätze. Letztere bildet mit dem Quecksilberoxyd Quecksilberchlorid, welches sich mit dem Schwefelquecksilber verbindet, während die Salpetersäure vollständig verdrängt wird.

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das Sulfuretonitrat beim Kochen mit Wasser. Zuerst wird theilweise das Nitrat vom Wasser entzogen; diese Lösung des Nitrat's löst dann weiter einen gewissen Theil des Schwefelquecksilbers auf, wobei die Verbindung eine gelblich graue Farbe annimmt. Daher darf das Sulfuretonitrat nur wenig mit Wasser ausgewaschen werden.

Eine Lösung des Schwefelquecksilbers in dem Nitrato verhält sich gegen einige Reagentien fast ebenso, wie die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes. Die erstere Lösung giebt nämlich mit Kalilösung und Amoniakliquor ebenfalls schwarze Niederschläge, bestehend aus Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd, oder aus Schwefelquecksilber und Amidonitrat, und mit Chlorwasserstoffsäure und löslichen Chloriden: weisse Niederschläge, die Verbindung:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ , da die Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure hier zu verdrängen vermag, und das gebildete Sulfuretochlorid in Wasser gänzlich unlöslich ist. Aus einer Lösung des Quecksilbers in dem Nitrato krystallisirt nach längerer Zeit ebenfalls ein Sulfuretonitrat aus, das sich von dem besprochenen durch seine krystallinische Structur und durch einen grösseren Gehalt an Nitrat unterscheidet.

**Das Quecksilbersulfuretosulfat:  $\text{HgS} + 2(\text{HgO}, \text{SO}_3)$  und ein Sulfuretoxysulfat von der Formel:  $\text{HgS}, 2\text{HgO} + \text{SO}_3$ .**

H. Rose<sup>11)</sup> hatte diese Verbindung schon dargestellt, sie aber keiner weiteren Untersuchung unterworfen. Eine genauere Kenntniss derselben verdanken wir Jacobsohn<sup>12)</sup>, der diese Verbindung analysirte und die oben angedeutete Formel dafür fand. Jacobsohn stellte diese Verbindung dar, indem er die, mittelst Schwefelsäure bewerkstelligte Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyd's, so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelte, als noch eine weisse Fällung erfolgte. Diese setzt sich gut ab und kann beim Trocknen eine ziemlich hohe Temperatur ertragen, ohne verändert zu werden.

Das Sulfuretosulfat ist ein blendend weisses Pulver, und verhält sich gegen Säuren ebenso unzugänglich, wie das Sulfuretochlorid.

Beim längeren Auswaschen dieses Sulfuretosulfat's mit Wasser nimmt es einen schwachen Stich ins Gelbliche an, da es dem Waschwasser etwas Schwefelsäure, doch nicht die geringste Menge Quecksilberoxyd abgibt. Wird das Auswaschen auf einem Filter mit heissem Wasser längere Zeit fortgesetzt, so lässt sich der Verbindung immer mehr Schwefelsäure entziehen, bis zu einem gewissen Punkte, wo dann selbst beim Sieden mit Wasser keine Schwefelsäure mehr entzogen werden kann. Es resultirt jetzt auf dem Filter ein intensiv gelb gefärbter, pulverförmiger Körper, ausserst ähnlich dem unter dem Trivialnamen „Mineralturpeth“ bekannten basisch-schwefelsauren Quecksilberoxyde.

Es schien nicht ohne Interesse, diese gelbe Substanz quantitativen Bestimmungen zu unterwerfen. Im Luftbade getrocknet

11) Pogg.: Annalen. XIII. 69.

12) Pogg.: Annalen. LXXX. 410.

und nach bekannten Methoden analysirt, gab die Analyse für 100 Theile der Substanz: 80,45 Quecksilber, 4,38 Schwefel und 10,96 Schwefelsäure.

Hieraus berechnet sich für die in Rede stehende Verbindung die Formel:  $\text{HgS}, 2\text{HgO} + \text{SO}_2$ . Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

HgS, 2HgO + SO <sub>2</sub> für 100 Th. berechnet		g e f u n d e n:		
3 Hg = 300	Hg = 80,65	80,45	80,70	80,69
1 S = 16	S = 4,30	4,38	4,36	4,39
2 O = 16	O = 4,30			
SO <sub>2</sub> = 40	SO <sub>2</sub> = 10,75	10,96	10,88	10,80
Aeq. 372		100,00		

Nähert sich diese gelbe Verbindung dem Aeusseren nach schon dem basisch-schwefelsauren Quecksiloxyle, so ist ihre Constitution ganz analog mit letzterem; sie lässt sich als ein Turpeth betrachten, in welchem ein Aeq. Schwefelquecksilber an Stelle eines Aeq. Quecksilberoxyd functionirt.

**Das Quecksilbersulfurochromat:  $\text{HgS} + 2(\text{HgO}, \text{CrO}_3)$ .**

Diese Verbindung habe ich dargestellt durch Digeriren von schwarzem Schwefelquecksilber mit einer fibrschüssigen Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyde in Chromsäure. Schon nach drei- bis vierstündiger Digestion des Schwefelquecksilbers mit der Lösung des chromsauren Quecksilberoxydes in mässiger Wärme vermag sich ersteres mit letzterem vollständig zu einem ocherfarbenen, von der Flüssigkeit durch Filtration leicht zu trennenden Körper zu verbinden. Langes Auswaschen mit Wasser ist bei dieser Verbindung ebenso zu vermeiden, als bei dem Sulfuretossulfate, da auch ihr durch das Wasser die Säure, wenngleich sehr allmählich, zum Theile entzogen werden kann. Beim Trocknen ist Anwendung von Hitze durchaus zu vermeiden; denn schon bei 30° C. erfolgt eine langsame Zersetzung, veranlasst durch die Chromsäure, wobei

als Zersetzungsprodukte: Schwefelsäure, Quecksilberoxyd und Chromoxyd auftreten.

Zur Analyse wurde 1 Grm. lufttrocknen Salzes mit Kalilauge zur Entziehung der Chromsäure behandelt. Das so erhaltene chromsaure Kali liess sich gut von dem schwarzen Niederschlage, bestehend aus Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd, trennen, und diente zur Bestimmung des Chromoxyds.

In dem schwarzen Niederschlage wurde darauf das Quecksilber und der Schwefel, wie es weiterhin bei dem rothen Sulfuretochloride angegeben werden wird, quantitativ bestimmt.

100 Theile der Verbindung gaben auf diese Weise: 69,41 Quecksilber, 3,76 Schwefel und 17,42 Chromoxyd, woraus sich die obige Formel für diese Verbindung ableiten lässt.

Die Analysen gaben die Zahlen:

Formel:	Für 100 Th. berechnet:	Gefunden:	
3 Hg . . . . . 300	69,45	69,41	69,48
1 S . . . . . 16	3,70	3,76	3,77
2 O . . . . . 16	3,70		
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 100	23,15 entsprechen 17,69 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,42 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,59 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HgS + 2HgO, CrO <sub>3</sub> = 432		100,00	

Von den schwächeren Säuren wird das Sulfurochromat gar nicht angegriffen; die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure verdrängen aus ihm die Chromsäure vollständig und bilden weisse Verbindungen.

Alkalilösungen fällen es zuerst orange, und schwarzen es nur sehr allmählich. Amiakliquoer bildet damit schnell ein schwarzes Pulver.

Das Sulfurochromat ist ein sehr explosiver Körper; schon beim Reiben in einer Reibschale erfolgt damit eine heftige Explosion, und bei Anwendung von grösseren Quantitäten des Salzes kann sogar die Reibschale zertrümmert werden, wobei der grösste Theil der Zersetzungsproducte fortgeschleudert wird.

Ein Centigramme des Salzes in einem Platinlöffelchen über der äussersten Spitze einer Weingeistlampe erhitzt, detonirt mit dem Knalle eines Pistolenschusses, wobei das Löffelchen fortgeschleudert wird. Durch den Schlag eines Hammers erfolgt ebenfalls heftige Detonation. Indessen ist die Verbindung nicht gefährlich zu handhaben, wenn stärkerer Druck und höhere Temperatur, welche die Explosion herbeiführen, vermieden werden.

### Ueber ein eigenthümliches Verhalten des Schwefelquecksilbers zu essigsäurem und ameisensäurem Quecksilberoxyd.

Während eine geringe Menge Schwefelwasserstoffwassers in den überschüssigen Lösungen der meisten Quecksilberoxydsalze und der ihnen entsprechenden Haloidverbindungen weisse oder gefärbte Niederschläge, Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilbersalz, und nur in der Lösung des Cyanquecksilbers sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, bewirkt; sind die Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung dieses Reagens' auf die Lösung des Quecksilberacetat's darbieten, ganz eigenthümlicher Art. Eine sehr verdünnte Lösung des letzteren Salzes gibt auf Zusatz einer auch geringen Menge Schwefelwasserstoffwassers sogleich einen schwarzen Niederschlag. In der Lösung von mittelmässiger Concentration entsteht anfänglich durch unzureichendes Schwefelwasserstoffwasser ein weisser oder grauer Niederschlag, der jedoch beim Vorhandensein von noch unzersetzter, reichlicher Menge des Quecksilberacetat's, und beim Umschütteln des Ganzen, im Momento gänzlich verschwindet. Die Lösung erscheint hierbei wieder farblos und klar. In einer sehr concentrirten, und be-

sonders in der vorher mässig erwärmten Lösung des Acetat's bringt Schwefelwasserstoffwasser anfänglich gar keine wahrnehmbare Veränderung hervor; gleichsam als wäre das Reagens ganz ohne Wirkung auf das Metallsalz. Indessen beim continuirlichen Behandeln mit reichlichen Mengen Schwefelwasserstoffwassers treten auch hier anfänglich voluminöse, graue Niederschläge auf, die beim Absetzen allmählich weiss und krystallinisch werden, wobei sie gleichzeitig bedeutend am Volumen verlieren.

Diese Erscheinungen beruhen auf einem merkwürdigen Verhalten des Schwefelquecksilbers zur Lösung des Quecksilberacetat's. Schon beim Sulfuretonitrate wurde die Löslichkeit des frisch gefällten Schwefelquecksilbers in der Lösung des Quecksilbernitrat's besprochen; in noch augenfälligerer Weise finden wir dieses Verhalten des Schwefelquecksilbers zur Lösung des Quecksilberacetat's. Letztere Lösung, besonders im concentrirten und erwärmten Zustande, vermag das durch Schwefelwasserstoffwasser in ihr hervorgebrachte Schwefelquecksilber reichlich aufzulösen.

Beim fortgesetzten Behandeln mit dem Reagens wird immer mehr Schwefelquecksilber gebildet, welches, wenn es im Uebermasse vorhanden, nicht mehr von dem noch unzersetzten Acetate gelöst werden kann, sich mit diesem verbindet und als ein weisses krystallinisches Pulver, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem Acetate, niederfällt. Durch Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser kann endlich dieser krystallinische Körper gänzlich in Schwefelquecksilber umgewandelt werden.

Annaloge Erscheinungen finden statt bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffwassers auf eine Lösung des Quecksilberformiat's. Auch in dieser Lösung, besonders wenn sie concentrirt ist, bringt unser Reagens keine Fällung hervor. Erst beim

fortgesetzten Behandeln mit dem Reagens kann dann hier ebenfalls eine weisse, oder graue Fällung bewirkt werden, deren anfängliches Volumen in der noch unzersetzten Lösung allmählich abnimmt, und die dann schliesslich als weisser krystallinischer Körper sich absetzt. Dieser weisse Körper, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberformiat, ist wenig stabil. Schon nach zwei Stunden schwärzt er sich unter Entwicklung von Kohlensäure, in Folge der Reduction des Quecksilberoxyd's mittelst Ameisensäure.

In den concentrirten Lösungen des propionsäuren-, buttersäuren-, baldriansäuren- und milchsäuren Quecksilberoxyd's bringt auch die kleinste Menge Schwefelwasserstoffwassers, so gleich schöne weisse Niederschläge hervor; ebenfalls Verbindungen von Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze.

#### Das Quecksilbersulfuroacetat.

II. Rose sprach schon von der Existenz einer Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Acetate, ohne uns Näheres über diesen Körper mitgetheilt zu haben. Daher erschien es wünschenswerth, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, zu dessen weiterer Kenntniss das Folgende gesagt sein möge. Um diese Verbindung darzustellen, behandelt man eine concentrirte Lösung des Acetat's so lange mit Schwefelwasserstoffwasser, als der anfänglich bewirkte Niederschlag beim Digeriren mit der Lösung, unter wiederholtem Umschütteln des Ganzen, noch weiss und krystallinisch zu werden vermag. Dieser Niederschlag wird alsdann durch Filtration von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zwei Mal mit Alkohol von 85 proc. abgespült und zwischen Fliesspapier bei mässiger Wärme (bei 30 + 40° C) getrocknet.

Die wesentlichsten Cautelen bei der Darstellung dieser Verbindung bestehen darin, dass man sie, nachdem sie in der Lösung des Acetat's völlig weiss und krystallinisch geworden, aus der Flüssigkeit sogleich entfernt und dann bei mässiger Temperatur trocknet. Denn längere Zeit mit Wasser in Berührung, wird ihr durch letzteres Quecksilberoxyd und Essigsäure entzogen, wobei die Verbindung eine graue Farbe annimmt. In höherer Temperatur getrocknet, wird das Salz ebenfalls grau, indem hier durch Verdampfung schnell ein bedeutender Verlust an Essigsäure stattfindet.

1,262 Grm. lufttrockenen Salzes wogen nach kurzem Trocknen im Luftbade bei 100° C nach 1,253 Grm, also enthält das Salz kein Wasser; denn der geringe Gewichtsverlust war der Verdampfung der Essigsäure zuzuschreiben. Zur Analyse wurde das im Luftbade getrocknete Salz unter eine Glasglocke neben Schwefelsäure zum Erkalten gestellt, darauf die Essigsäure in 1 Grm des Salzes durch Verbrennen mit Cupferoxyd als Kohlensäure bestimmt. Das Verhältniss des Quecksilbers zum Schwefel wurden auf dieselbe Weise, wie es beim rothen Sulfurochloride angegeben werden wird, ermittelt.

100 Theile des Salzes gaben 30,10 Kohlensäure, 72,99 Quecksilber und 6,01 Schwefel. Aus diesen Resultaten lässt sich die Formel:  $\text{HgS} + \text{HgO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  für die Verbindung entnehmen. Da beim Trocknen des Salzes stets ein Verlust an Essigsäure statt hat, gaben die Analysen immer mehr Quecksilber und weniger Kohlensäure, als es die Rechnung erfordert. Die anderen Analysen gaben folgende Zahlen:

Formel		für 100 Theile berechnet	gefunden
2Hg	200	72,73	72,99
1S	16	5,82	6,01
1O	8	2,91	6,10
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$	51	18,54 entsprechen 32 CO <sub>2</sub>	30,10 CO <sub>2</sub>
$\text{HgS} + \text{HgO}, \text{A} = 275$		100,00	72,98
			6,07
			30,01 CO <sub>2</sub>
			30 CO <sub>2</sub>

Diese durch ihre Krystallisationstendenz ausgezeichnete Verbindung lässt sich auch auf eine andere Weise, die jedenfalls den Vorzug verdient, bequem erhalten. Hiernach bringt man in eine concentrirte, erwärmte Lösung des Quecksilberacetat's so lange frisch gefälltes, feuchtes Schwefelquecksilber in kleinen Antheilen, als das schwarze Schwefelquecksilber in der Lösung noch weiss zu werden und krystallinische Formen anzunehmen vermag. Das Schwefelquecksilber löst sich anfänglich in der warmen Lösung des Acetat's reichlich auf, bei einem gewissen Concentrationspunkte vermag die Flüssigkeit nicht mehr Schwefelquecksilber zu lösen, beginnt sich zu trüben und lässt beim fortdauernden Zusatz des letzteren und beim Umschütteln des Ganzen, wodurch die Flüssigkeit allmählich abgekühlt wird, einen weissen, krystallinischen Sand fallen. Lässt man das Ganze darauf an einem kühlen Orte mehrere Stunden stehen, so setzt sich aus der Lösung noch ein gewisser Theil des Salzes ab. Das Salz wird jetzt aus der Flüssigkeit entfernt, mit Alkohol abgespült und zwischen Fliesspapier getrocknet. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag ist dem vorher betrachteten dem Aeussern nach nicht ganz ähnlich; jedoch bestätigte die Analyse die Identität beider und gab zugleich eine neue Bürgschaft für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel. Dieser Niederschlag unterscheidet sich dem Aeussern nach von dem früheren durch seine schönere, regelmässigeren und grössere Krystallformen, die, unter dem Mikroskope betrachtet, aus lauter quadratischen Tafelchen bestehen. Oft sind diese Tafelchen an den Ecken abgestumpft; sie sind theils durchsichtig, theils durchscheinend; leicht zerreiblich und ziemlich luftbeständig. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, kann die Verbindung durch Säureverlust oberflächlich in gelbes Salz zersetzt werden. Die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Acetate kann in noch einer anderen Form auftreten:

Wenn man nämlich eine möglichst concentrirte, filtrirte Lösung des Schwefelquecksilbers in dem Acetate mit einem gleichem Volumen Alkohol von 90°C und etwas starker Essigsäure vermischt, und das Ganze dann an einem kühlen dunklen Orte der Ruhe überlässt; so setzt sich nach 1 bis 2 Tagen aus der Lösung ein schöner weisser krystallinischer Körper ab, der ebenfalls nach den Ergebnissen der Analyse aus gleichen Aeq. Schwefelquecksilber und Acetat zusammengesetzt ist. Das auf diese Art dargestellte Salz besteht aus durchscheinenden, nicht zerreiblichen, sondern biogsamen, perlglänzenden, äusserst dünnen rechtwinkligen Tafelchen, und ist in Masse dem trocknen essigsäuren Quecksilberoxydulo auffallend ähnlich. Bei dieser Darstellungsweise ist darauf zu achten, dass der krystallinische Niederschlag, sobald er sich aus der alkoholischen Flüssigkeit abgesetzt hat, gleich daraus entfernt wird. Denn auch die alkoholische Flüssigkeit kann dem Salze, besonders beim längeren Einwirken, die Essigsäure entziehen. Aus den Analysen dieses letzteren Salzes ging die Identität mit den beiden vorhergehenden hervor.

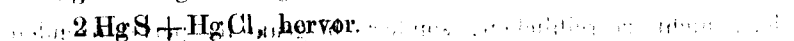
Das Sulfuroacetat verhält sich wenig resistent gegen chemische Agentien. 12 Theile warmes Wasser können es vollständig auflösen; aber beim Sieden mit Wasser wird es schnell geschwärzt, wobei sich ein schwarzes Sediment von Schwefelquecksilber und basischem Acetate absetzt. Alkohol ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung auf das Salz; jedoch in der Siedhitze kann demselben sogar alle Essigsäure entzogen werden. Ebenso verhält sich Aether. Eine Lösung des Sulphuroacetat's, oder, was jedenfalls für Experimente bequemer und rascher zu erhalten ist, die Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in einer Lösung des Acetat's ist von besonderem Interesse

Das Sulfuroacetat verhält sich wenig resistent gegen chemische Agentien. 12 Theile warmes Wasser können es vollständig auflösen; aber beim Sieden mit Wasser wird es schnell geschwärzt, wobei sich ein schwarzes Sediment von Schwefelquecksilber und basischem Acetate absetzt. Alkohol ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung auf das Salz; jedoch in der Siedhitze kann demselben sogar alle Essigsäure entzogen werden. Ebenso verhält sich Aether. Eine Lösung des Sulphuroacetat's, oder, was jedenfalls für Experimente bequemer und rascher zu erhalten ist, die Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in einer Lösung des Acetat's ist von besonderem Interesse

in Rücksicht ihres Verhaltens zu verschiedenen Reagentien, da sich solch eine Lösung benutzen lässt die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den unlöslichen Quecksilberoxydsalzen, deren Darstellung sonst Umständlichkeiten darbieten, auf eine bequeme Weise zu erzielen.

Eine solche Lösung verhält sich nun gegen Reagentien wie folgt:

Chlorwasserstoffsäure und die Chloralkalien bringen in der Lösung, so lange noch Schwefelquecksilber gelöst enthalten ist, (dasselbe gilt auch, wenn mit den übrigen Reagentien gefällt wird) einen weissen Niederschlag



Während die Lösung des Quecksilberacetats mit den Chloralkalien unter gewöhnlichen Umständen sich nicht zersetzt, findet hier bei Anwesenheit des Schwefelquecksilbers eine Umsetzung statt, wegen der grossen Neigung des letzteren mit dem Quecksilberchloride ein unlösliches Salz zu bilden.

Jodwasserstoffsäure und die Jodalkalien bringen in der Lösung des Sulphuretoacetats einen gelblichrothen Niederschlag:  $2 \text{HgS} + \text{HgI}_2$  hervor.

Bromwasserstoffsäure und Bromalkalien geben einen gelblichen Niederschlag:  $2 \text{HgS} + \text{HgBr}_2$ .

Salpetersäure und salpetersaure Alkalien gaben einen weissen Niederschlag:  $2 \text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_3$ .

Schwefelsäure und schwefelsaure Alkalien geben ebenfalls einen weissen Niederschlag:  $\text{HgS} + 2 \text{HgO}, \text{SO}_3$ .

Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien bewirken einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberphosphat (Analyse unbekannt).

Chromsäure und chromsaure Alkalien bewirken einen rothfarbenen Niederschlag:  $\text{HgS} + 2 \text{HgO}, \text{CrO}_3$ .

Neutrale und zweifach kohlensaure Alkalien bewirken einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilbercarbonat. (Analyse unbekannt).

Was die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Quecksilberformiate anbetrifft, konnte darin ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nur das Quecksilber und der Schwefel bestimmt werden. Zu diesem Behufe wurde das weisse krystallinische Salz, welches aus der Lösung des Quecksilberformiat's mittelst Schwefelwasserstoffwasser erhalten worden war, rasch durch Filtration aus der Flüssigkeit entfernt, mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann in einem Beckerglase mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden war das weisse Salz gänzlich schwarz geworden, die Entwicklung der Kohlensäure hatte aufgehört und in der überstehenden Flüssigkeit war kein Quecksilber nachzuweisen.

Diese schwarze Substanz der Analyse unterworfen, gab auf zwei Aeq. Quecksilber ein Aeq. Schwefel. Aus diesem Resultate war die analoge Constitution des Sulforetoacetats mit dem Sulphuretoacetate zu entnehmen.

Das Sulforetoformiat verhält sich gegen Reagentien ähnlich dem Sulphuretoacetate; ebenso gibt eine Lösung des Schwefelquecksilbers in dem Formiate mit denselben Reagentien Niederschläge, analog denen, wie sie bei der Lösung des Schwefelquecksilbers in dem Acetate angeführt worden sind.

### Ueber eine zweite Modification der Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den Quecksilbersalzen.

Nach den Angaben von H. Rose <sup>13)</sup> soll eine Quecksilberchloridauflösung sich nur mit frisch gefälltem Quecksilber verbinden können; dagegen auf getrocknetes Schwefelquecksilber und auf den Zinnober ganz ohne Wirkung sein, was auch späterhin Pagonstecher <sup>14)</sup> in Bern seinen Beobachtungen zufolge bestätigte. Diesen Angaben liegt eine Täuschung zu Grunde. Der Zinnober längere Zeit in Berührung mit der Lösung des Quecksilberchlorids, gibt zwar keine weisse Verbindung, wie es unter denselben Umständen mit dem schwarzen frisch gefällten Schwefelquecksilber geschieht; doch kann er sich nicht weniger gut mit dem Chloride vereinigen, als das schwarze Schwefelquecksilber.

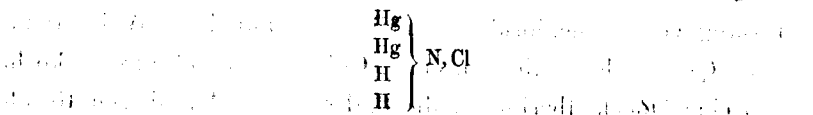
Bringt man nämlich sublimirten, äusserst fein präparirten Zinnober, mit einer überschüssigen Lösung des Quecksilberchlorid's zusammen, und schüttelt dann das Ganze häufig und stark um, so findet alsbald eine eigenthümliche Auflockerung des Zinnobers statt; die kleinsten Partikelchen desselben bleiben lange in der Lösung des Chlorid's suspendirt und nehmen schnell eine hellere Farbe an. Beim längeren Digeriren des Ganzen in der Wärme, unter oft wiederholtem Umschütteln, ist leicht wahrzunehmen, wie der Zinnober allmählich eine fahlere Farbe annimmt, unter gleichzeitiger, bedeutender Zunahme seines Volumens. Nach 4- bis sechsständiger Digestion in der Wärme hat dann der Zinnober sein Feuer gänzlich verloren, und ist in ein ziegelrothes Pulver umgewandelt, indem er sich vollständig mit dem Quecksilberchloride verbunden hat.

13) Pogg.: Annalen für Chem. u. Phys. XIII. 59.

14) Buchners Repertorium. LXXIII. 13.

In der Siedhitze ist die Vereinigung des Zinnobers mit dem Chloride schon nach zehn bis fünfzehn Minuten eine vollständige. Hier ist nochmals hervorzuheben, dass der Zinnober sich in einer äusserst feinen Zertheilung befinden muss, damit der Lösung des Chlorid's möglichst viele Berührungspunkte geboten werden. Denn nur dann erfolgt die Farbenveränderung des Zinnobers in der Lösung schnell und augenfällig; nur dann kann die Verbindung vollständig vor sich gehen.

Der auf nassem Wege bereitete Zinnober, gibt mit dem Quecksilberchloride eine Verbindung von derselben Farbe, wie der sublimirte; und nur der mittelst des weissen Präcipitats:



und mehrfach Schwefelammonium bereitete, gibt merkwürdiger Weise mit dem Chloride eine mehr fleischfarbene Verbindung.

Es wäre hier noch kaum nöthig zu erwähnen, dass, wenn der Zinnober eine so grosse Affinität zu dem Quecksilberchloride besitzt, dasselbe auch bei dem getrockneten schwarzen Schwefelquecksilber der Fall ist. Indessen geht aus der Vereinigung dieses letzteren und des Chlorid's immer ein hellgraues Salz hervor, während das frischgefällte Schwefelquecksilber eine weisse Verbindung liefert.

Die Analyse der rothen Verbindung des Zinnobers mit dem Quecksilberchloride ist in folgender Weise ausgeführt worden: 1 Grm. lufttrockenen Salzes wurde mit überschüssiger Kalilösung erwärmt, hierauf die gebildete Lösung von Chlorkalium von dem schwarzen Niederschlage entfernt, mit Salpetersäure sauer gemacht, erhitzt und mit Silbersalpeter gefällt. Hierbei wurden 0,39 Grm. Chlorsilber erhalten, worin nach Rechnung 0,0963 Grm. Chlor sind. Der nach der Behandlung des rothen Salzes mit Kalilauge bewirkte Niederschlag, aus

Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd bestehend, wurde mit chlorsaurem Kali und verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht, wobei sich 0,492 Grm. Schwefel in Substanz ausschieden. Nach dem Entfernen des Schwefels aus der Flüssigkeit wurde diese in der Siedhitze mit einer Lösung von Chlorbarium gefällt; es schieden sich hier 0,290 Grm. schwefelsauren Baryts aus, worin nach Rechnung 0,039 Schwefel enthalten sind. Die beiden erhaltenen Mengen des Schwefels geben so eine Gesamtmenge von 0,0882 Grm. Darauf wurde die Lösung, aus welcher der schwefelsaure Baryt gefällt worden war, mit starker Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit einer Lösung von Zinnchlorid behandelt. Das auf diese Weise reducirte Quecksilber mit concentr. Chlorwasserstoffsäure gekocht gab eine Quecksilberkugel, die 0,8150 wog. Aus diesen Resultaten lässt sich die Formel:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  für das rothe Salz ableiten. Die anderen Analysen gaben folgende Zahlen:

	2HgS + HgCl	für 100 Theile berechnet	gefunden	
Hg	300	81,63	81,50	81,61
S	32	8,71	8,82	8,79
Cl	35,5	9,66	9,63	9,60
Aeq. = 367,5		100,00		

Diese rothe Verbindung ist gegen Säuren noch resistenter, als die entsprechende weisse; nur Königswasser, starkes Chlorwasser und die Lösung des Broms können sie auflösen. Eigene Erscheinungen bieten sich dar bei der Behandlung dieses Salzes mit einer Kalilösung.

Wenn die weisse Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Chloride mittelst Kalilösung einen schwarzen Körper fällen lässt, der aus einem Aeq. gelben Quecksilberoxyds und 2 Aeq. schwarzen Schwefelquecksilbers besteht, welches letztere die gelbe Farbe des ersteren gänzlich maskirt; so wäre zu erwarten, dass die analoge rothe Verbindung, da sie das Schwefelquecksilber in der Modification des Zinnobers enthält, mit Kali-

lauge übergossen, ein rothes Gemenge von 2 Aeq. Zinnober und 1 Aeq. Quecksilberoxyd geben sollte. Dem widerspricht jedoch die Erfahrung; auch diese rothe Verbindung wird mit Kalilauge, wenngleich langsamer, als die entsprechende weisse Verbindung geschwärzt. Aus diesem schwarzen Körper lässt sich durch Cyanwasserstoffsäure alles Quecksilberoxyd in Lösung bringen, wobei dann schwarzes Schwefelquecksilber ungelöst hinterbleibt. Durch Ammoniakliquor wird das rothe Salz nur sehr allmählig geschwärzt.

Angeführt zu werden verdient hier noch die grosse Empfindlichkeit dieses rothen Salzes gegen das Sonnenlicht. Binnen einigen Stunden kann es sich, dem Sonnenlichte ausgesetzt, mit einer dunklen Schicht von reducirtem Quecksilber überziehen. Bei der weissen Modification zeigt sich diese Erscheinung nicht. Nicht allein das Quecksilberchlorid kann sich mit dem Zinnober verbinden, sondern auch die übrigen Quecksilbersalze, welche mit dem frisch gefällten Schwefelquecksilber Salze bilden. Ich habe noch die Verbindungen des Zinnobers mit dem Quecksilberjodide Bromide, Nitrate, Sulphate und dem Acetate dargestellt. Sie sind amorph (eine Ausnahme macht das rothe Sulfuroacetat), besitzen ein fahleres Roth als der Zinnober; nur die Verbindung des Zinnobers mit dem Jodide zeigt eine mehr feurige orang-rothe Farbe, als der Zinnober selbst. Am bequemsten lassen sich diese rothen Verbindungen durch Kochen von Zinnober mit der Lösung eines Quecksilbersalzes darstellen; ausserdem können die Verbindungen des Zinnobers mit Quecksilberchlorid, Jodid, Bromid auch erhalten werden, wenn man die Lösungen der Haloiden in solch einem Verhältnisse auf den Zinnober einwirken lässt, dass Verbindungen von 2 Aeq. Schwefelquecksilber mit 1 Aeq. Haloidsalz entstehen können. Der ausgeschiedene Schwefel lässt sich durch Lösungsmittel desselben entfernen. Bei der Einwirkung der Haloidlösungen auf über-

schüssigen Zinnober lockert sich dieser merklich auf; ein Theil desselben verbindet sich unter Abscheidung von Schwefel mit dem Haloidsalz, und das Haloidsalz verbindet sich dann mit dem noch unzersetzten Zinnober zu einer rothen zusammengeballten Masse.

Ausserst fein präparirter Zinnober kann ebenfalls, wenn gleich im geringeren Maasse, als das schwarze, frisch gefällte Schwefelquecksilber, mittelst einer überschüssigen heissen Lösung des Quecksilberacetat's gelöst werden. Aus dieser Lösung setzt sich dann beim Erkalten ein weisser krystallinischer Sand ab, der mit Bezugnahme der analytischen Ergebnisse mit der vorher besprochenen Verbindung,  $\text{HgS} + \text{HgO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$  identisch ist.

Bringt man dagegen präparirten Zinnober mit der Lösung des Acetat's in solch einem Verhältnisse zusammen, dass auf 1 Aeq. des ersteren ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Aeq. des letzteren in Action treten, und lässt das Ganze 2 bis 3 Tage in der Wärme unter oft wiederholtem Umschütteln desselben digeriren; so verbindet sich der Zinnober mit dem Acetate zu einem schönen, feurig-rothen, krystallinischen Körper, der nach den Resultaten der Analysen gleichfalls die Zusammensetzung:  $\text{HgS} + \text{HgO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$  besitzt. Diese rothe Modification zeigte zwar, unter dem Mikroskope betrachtet, krystallinische, jedoch nicht bestimmbare Formen. Gegen Reagentien verhält sie sich im Allgemeinen weniger zugänglich, als die analoge weisse Verbindung.

Die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den Quecksilbersalzen — abgesehen von der grauen Verbindung, welche aus getrocknetem Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorid sich erhalten lässt — können demnach in zwei Hauptmodificationen auftreten: in einer weissen, wenn sie aus frisch gefälltem Schwefelquecksilber, und in einer rothen, wenn sie aus Zinnober und Quecksilbersalzen, hervorgehen.

## Ueber den chemischen Charakter der Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilbersalzen.

Die neutralen Quecksilberoxydsalze und die ihnen entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit den Haloiden sind bekanntlich, wie keine andern Metallsalze, ausgezeichnet durch ihre grosse Neigung basische Salze zu bilden. Treffen sie unter geeigneten Umständen mit Quecksilberoxyd oder mit Amidquecksilber zusammen, so gehen aus diesem Conflict'e sogleich basische Verbindungen hervor. Eine gleich grosse Neigung zeigen nun die neutralen Quecksilbersalze mit Schwefelquecksilber basische Salze von ausgezeichneter Stabilität zu bilden.

Berzelius<sup>15)</sup> hat für diese Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilbersalzen eine eigenthümliche Nomenclatur angewandt. Treten Oxyde zu neutralen Salzen, so redet man bekanntlich von basischen Salzen; ebenso tritt man die Verbindungen der Oxyde mit den Chloriden, die Oxychloride, gewöhnlich basische Chloride. Das Quecksilbersulfurochlorid, die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Chloride, wird nun von Berzelius als ein Quecksilberchlorid betrachtet, das durch Schwefelquecksilber basisch gemacht worden ist, und darnach von ihm schwefelbasisches Quecksilberchlorid benannt. In der That lassen sich die schwefelbasischen Quecksilbersalze den oxydbasischen zur Seite stellen; denn der auffallendste Parallelismus beider Gruppen dieser basischen Salze, in Hinsicht ihrer Constitution, Bildungsweise und ihrer beiden Hauptmodificationen, in denen sie auftreten können, lässt sich genau verfolgen. Es sei mir hier gestattet an einem Beispiele diesen Parallelismus hervorzuhelen. Dem Sulfurochloride:

15) Berzelius. Lehrbuch der Chemie, 4te Aufl. IV. 593.

$2\text{HgS} + \text{HgCl}$  entspricht in der Zusammensetzung das bekannte Oxychlorid von der Formel:  $2\text{HgO} + \text{HgCl}$ . Die Bildungsweise dieser basischen Verbindungen ist eine ähnliche. Durch längeres Sieden von Quecksilberoxyd oder Schwefelquecksilber mit einer überschüssigen Lösung des Chlorid's lässt sich sowohl des Oxychlorid:  $2\text{HgO} + \text{HgCl}$ , als auch das Sulfuretochlorid:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  erhalten. Wird eine überschüssige Lösung des Chlorid's mit wenig Kalilauge gefällt, so wird anfänglich Quecksilberoxyd gebildet und dieses tritt dann mit noch unzersetztem Chloride in Verbindung; oder die Lösung des Chlorid's mit 2fach-kohlensaurem Kali gefällt, gibt einen hell ziegelrothen Niederschlag von der Formel:  $2\text{HgO} + \text{HgCl}$ . Auf analoge Weise wird in einer überschüssigen Lösung des Chlorid's durch unzureichendes Schwefelwasserstoffwasser die weisse Verbindung:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  bewirkt.

Das Oxychlorid, welches man erhält, wenn durch Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird, oder wenn Quecksilberoxyd in concentr. Chlorwasser gethan wird, ist nach Millon <sup>16)</sup> und Roucher <sup>18)</sup> wahrscheinlich auch ein Oxychlorid von der Zusammensetzung:  $2\text{HgO} + \text{HgCl}$ ; ebenso lässt sich aus Schwefelquecksilber, wie vorhin angeführt worden ist, durch Behandeln mit Chlorwasser das diesem Oxychloride entsprechende Sulfuretochlorid gewinnen.

Gleichwie das Oxychlorid in zwei Hauptmodificationen — unabhängig von einer noch bekannten dritten Modification — auftreten kann, je nachdem es aus dem gelben oder rothen Quecksilberoxyde hervorgeht; so kann auch das Sulfuretochlorid in zwei isomeren Hauptzuständen auftreten: in der rothen, wenn es aus

16) Berzelius' Jahresbericht. XXVII. 181.

17) Millon, Berzelius' Jahresbericht, Bd. 27, Seite 182.  
Journal für praktische Chemie, Bd. 49, Seite 216.

18) Roucher, Journal für praktische Chemie, Bd. 49, Seite 363.

Zinnober, und in der weissen, wenn es uns frischgefälltem, schwarzem Schwefelquecksilber gebildet wird. Und wenn das Quecksilberoxyd sich in den mannigfachsten Verhältnissen mit dem Chloride verbindet (denn es sind nicht weniger als sechs verschiedene Verbindungen dieser beiden Componenten bekannt, welche resp. auf 1 Aeq. Quecksilberchlorid 2 bis 6 Aeq. Quecksilberoxyd und auf 2 Aeq. Chlorid 1 Aeq. Oxyd enthalten) <sup>19)</sup>, so sind die Verbindungsverhältnisse des Schwefelquecksilbers mit dem Chlorid nur scheinbar in sehr engen Grenzen geschlossen. H. Rose <sup>20)</sup> sagt zwar in seinem Handbuche: „Schwefelammonium (dasselbe gilt auch vom Schwefelwasserstoffwasser) bildet, wenn es in geringer Menge zu einer Quecksilberchloridauflösung gesetzt wird, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln mit dem noch aufgelösten unzersetzten Quecksilberchlorid vollständig weiss wird, und sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Setzt man nach und nach mehr Schwefelammonium hinzu, so wird die Farbe des Niederschlages eine Mischung von Weiss und Schwarz. Durch die verschiedenen Mischungen der genannten Verbindungen mit Schwefelquecksilber entstehen Niederschläge, welche im Anfange rothbraun erscheinen können.“ Gegen die Richtigkeit dieser letzteren Angaben lassen sich jedoch erhebliche Einwendungen machen. Versetzt man nämlich eine Quecksilberchloridlösung allmählig mit unzureichendem Schwefelwasserstoffwasser, so können als Repräsentanten in den verschiedenen Stadien der Einwirkung des letzteren, pomeranzengelbe, rothe, orange bis braunrothe Niederschläge auftreten. Diese erscheinen jedoch nicht sogleich in solchen gefärbten Zuständen, sondern beim allmählichen Behandeln mit Schwefel-

19) Millon und Roucher ebendasselbst.

20) H. Rose's Handbuch der analytischen Chem. Bd. I, Seite 182.

wasserstoffwasser werden erst hell- bis dunkelgraue Niederschläge bewirkt, die dann in der Flüssigkeit schnell eine pomeranzengelbe, je nach Umständen bis rothbraune Farbe annehmen. Die auf den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser erfolgte graue Färbung der Niederschläge, welche ihren Nuancen von Gelb, Röth, Orange und Braunroth vorangeht, ist zwar nur eine momentane; jedoch bei genauer Beobachtung gar nicht zu verkennen, besonders wenn die Versuche mit einer concentr. Quecksilberchloridlösung angestellt werden.

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffwassers auf eine Quecksilberchloridlösung wird zu Anfange die weisse Verbindung:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  gefällt. Auf weiterem Zusatz des Reagens bildet dann das jetzt im Ueberschusse vorhandene schwarze Schwefelquecksilber mit dem weissen noch unzersetzten Theile des Sulfuretochlorid's ein graues Gemenge, dann verbindet es sich damit schnell zu einem gelben, war mehr Schwefelquecksilber gebildet worden, zu einem orangen oder braunrothen Körper.

Ich habe trockene Mischungen von schwarzem Quecksilber mit dem weissen Sulfuretochloride:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  in den verschiedensten Verhältnissen gemacht; nie liessen sich auf diese Weise pomeranzengelbe, orange oder braunrothe Substanzen erhalten, sondern die resultirende Farbe solcher Mischungen war immer die graue Farbe eines Gemisches von Weiss und Schwarz. Ausserdem habe ich den rothbraunen Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffwasser in einer Quecksilberchloridlösung hervorgebracht worden war, mit verdünnten Lösungen von Quecksilberacetat allmählich in der Wärme behandelt. Es wurden hierbei nach einem jedesmaligen, ererbten Zusatz des Acetat's, nachdem der frühere Zusatz desselben entfernt worden war, dem rothbraunen Körper durch das Acetat zwar Schwefelquecksilber entzogen, welches in der Lösung des Acetat's nachzuweisen war; jedoch hinterblieb hierbei ein gelbes Pulver ungelöst, aus

dem durch die Acetatlösung nicht mehr Schwefelquecksilber zu entziehen war. Diese gelbe Substanz der Analyse unterworfen, gab auf 100 Theile: 82,50 Quecksilber, 9,99 Schwefel und 7,26 Chlor, welches Verhältniss zu der Formel:  $3\text{HgS} + \text{HgCl}$  für diese gelbe Verbindung führt. Denn diese Formel erfordert für 100 Theile: 82,78 Quecksilber, 9,93 Schwefel und 7,34 Chlor. Demzufolge wären die gelben Niederschläge, welche Schwefelwasserstoffwasser, anfänglich in einer Quecksilberchloridlösung hervorbringt, entschieden Weise als chemische Verbindungen zu betrachten; für die orangen und braunrothen Niederschläge spricht ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit, dass sie ebenfalls chemische Verbindungen des Sulfuretochlorid's:  $2\text{HgS} + \text{HgCl}$  mit  $x$  Aeq. Schwefelquecksilber in multiplen oder submultipeln Proportionen repräsentiren.

Ausser dem Quecksilberchlorid zeigen noch einige andere, durch Quecksilberoxyde basisch gemachte Quecksilbersalze eine Analogie betreffs ihrer Constitution mit den ihnen entsprechenden, durch Schwefelquecksilber basisch gemachten Quecksilbersalzen. Das salpetersaure Quecksilberoxyd:  $\text{HgO}, \text{NO}_3 + 2\text{HO}$  gibt bekanntlich beim Behandeln mit Wasser das basisch salpetersaure Quecksilberoxyd von der Formel:  $3\text{Hg}, \text{NO}_3 + \text{HO}$ ; das diesem correspondirende, durch Schwefelquecksilber basisch gemachte salpetersaure Quecksilberoxyd ist constituiert:  $2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_3$ . Dem basischen Salze des schwefelsauren Quecksilberoxyd's von der Formel:  $3\text{HgO}, \text{SO}_3$  entspricht die gelbe Verbindung:  $\text{HgS}, 2\text{HgO} + \text{SO}_3$ , welche aus dem Sulfuretobisulfate durch Waschen mit Wasser zu erhalten ist; und diese letztere Verbindung, da sie gleichmässig durch Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd basisch gemacht ist, bildet den Uebergang von den schwefelbasischen zu den oxydbasischen Quecksilbersalzen.

Während aber die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit den Quecksilberoxydsalzen in zwei Modificationen auftreten

können, sind uns die correspondirenden oxydbasischen Quecksilbersalze bis jetzt nur in einer Modification bekannt. Indessen ist die Frage, ob beim Digeriren neutraler Quecksilberoxydsalze, des Quecksilberbromid's, Jodid's mit rothem krystallinischem Quecksilberoxyde und Wasser eine zweite Modification dieser oxydbasischen Salze hervorgehen können, wie es beim Zusammenbringen einer Quecksilberchloridlösung mit rothem Quecksilberoxyde der Fall ist, meines Wissens, noch nicht erledigt.

Eine Zusammenstellung beider Gruppen, der schwefelbasischen Quecksilbersalze könnte hier mehr Uebersicht gewähren

HgO } HgCl in der schwarzen HgO } Modification	} entspricht dem	HgS } HgCl in der rothen HgS } Modification
HgO } HgCl in der hellrothen HgO } Modification		HgS } HgCl in der weissen HgS } Modification
HgO } HgO } NO <sub>3</sub> + HO HgO }		HgO } HgS } NO <sub>3</sub> HgS }
HgO } HgO } SO <sub>3</sub> HgO }		HgO } HgO } SO <sub>3</sub> HgS }

weniger gleichmässig constituirte sind:

HgO } HgO } CrO <sub>3</sub> 21) HgO }	HgO } HgO } 2 CrO <sub>3</sub> HgS }
HgO } HgO } HgJ HgO }	HgS } HgS } HgJ
HgO } HgO } HgBr HgO }	HgS } HgS } HgBr

Von den Oxyjodiden und Oxybromiden sind bis jetzt nur diese beiden Verbindungen bekannt; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass sich auch Verbindungen von den Formeln:

$2\text{HgO} + \text{HgJ}$  und  $2\text{HgO} + \text{HgBr}$ , entsprechend ihren schwefelbasischen Salzen, werden darstellen lassen.

### Ueber ein Ammoniakderivat des Quecksilbersulfuretoacetat's.

Die meisten schwefelbasischen Quecksilbersalze werden bei der Einwirkung von Ammoniakliquor allmählich geschwärzt; nur das schwefelbasische Quecksilberacetat, welches sich schon durch seine Krystallisationsfähigkeit und seine Löslichkeit in vielem heissen Wasser vor allen übrigen Salzen dieser Art auszeichnet, macht von dieser Norm eine bemerkenswerthe Ausnahme.

Während Ammoniakliquor bekanntlich in der sauren Lösung des Acetat's keine scheinbare Veränderung, und in der Lösung des neutralen Salzes, nur eine weisse Trübung bewirkt, vermag er auf das schwefelbasische Acetat eine eingreifendere Wirkung auszuüben.

Wenn man zum krystallinischen schwefelbasischen Acetate, welches vorher in 2 Theile Wasser suspendirt worden ist, Ammoniakliquor von 0,960 sp. G. (10 Proc.) im Ueberschusse hinzuthut, wobei man das Ganze mit einem Glasstäbchen schnell und häufig umzurühren hat, damit die Wirkung des Reagens' eine gleichmässige auf das suspendirte Salz sei, so wird dieses anfänglich gelb, dann orange und flockig, und setzt sich zuletzt als oranges krystallinisches Pulver zu Boden. So lange sich dieser orange Niederschlag noch unter der Flüssigkeit befindet, besteht er aus lauter kleinen metallglänzenden Flitterchen, die dem Acussern nach den reinen Kupferfeilspännen nicht unähnlich sind. Wird jetzt die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zum grössten Theile durch Abgicssen, der Rest derselben dann durch Filtration schnell entfernt, der Nieder-

21) Günther, Liebig's Annal. der Phys. und Chem. Bd. 56, Seite 245.

schlag mit Alkohol von 85° ausgewaschen und bei sehr gelinder Wärme zwischen Fliesspapier getrocknet; so verliert er beim Trocknen gänzlich seine krystallinische Struktur und stellt jetzt ein amorphes oranges Pulver vor.

Diese orange Substanz mit starken Stufenübergängen, gab allmählich weisse Verbindungen, wobei in der überstehenden Flüssigkeit Ammonsalz nachzuweisen war. In Wasser suspendirt und dann mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, wurde es in Schwefelquecksilber umgewandelt; in der überstehenden Lösung befand sich jetzt eine erhebliche Menge essigsäures Ammon. Durch Wasser, Alkohol und Aether liess sich diesem Salze nichts entziehen, selbst nicht beim Kochen. Concentrirte Kalilösung, welche mit dem Salze zum Sieden erhitzt wurde, machte kein Ammoniakgas frei, zeigte auch sonst keine wahrnehmbare Einwirkung auf dasselbe; aber beim Erhitzen des Salzes mit den Lösungen der alkalischen Sulfurete wurde ein reicher Strom von Ammoniakgas entwickelt.

Zur Analyse wurde diese orange Verbindung im Luftbade getrocknet, dann neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke zum Erkalten gestellt; darauf das Quecksilber und der Schwefel auf dieselbe Weise, wie es bei dem rothen Sulfuretochloride geschah, bestimmt. Ein anderer Theil des Salzes wurde mit einer Lösung von Schwefelkalium der Destillation unterworfen, das hierbei freiwerdende Ammoniakgas in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, und das auf diese Weise erhaltene Chlorammonium mit einer Lösung von Platinchlorid unter Beobachtung der vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln gefällt. Die Essigsäure der orangen Verbindung wurde durch Verbrennen mittelst Kupferoxyd als Kohlensäure bestimmt.

Analysis I.

1 Grm. des Salzes gab: 0,8002 Quecksilber u. 0,0694 Schwefel  
 1 Grm. „ „ „ 0,3964 Platinsalmiak  
 1 Grm. „ „ „ 0,03861 Kohlensäure.

Analysis II.

1 Grm. des Salzes gab: 0,8010 Quecksilber u. 0,0680 Schwefel  
 1 Grm. „ „ „ 0,4009 Platinsalmiak  
 2 Grm. „ „ „ 0,0804 Kohlensäure.

Analysis III.

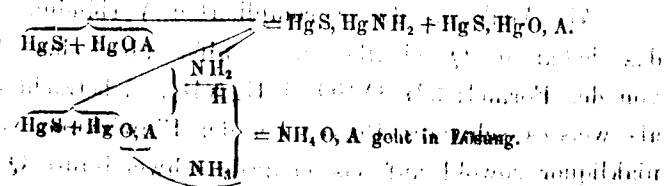
1 Grm. des Salzes gab: 0,8001 Quecksilber u. 0,0687 Schwefel  
 1 Grm. „ „ „ 0,4034 Platinsalmiak

Aus diesen Verhältnissen lässt sich annähernd die Formel:  $2\text{HgS}, \text{HgNH}_2 + \text{HgO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$  für diese orange Verbindung berechnen.

Für 100 Theile berechnet

4Hg	400	78,90
2S	32	6,31
NH <sub>2</sub>	16	3,16 entspr. 44,02 Am Cl, PtCl <sub>2</sub>
O	8	1,58
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> = 51		10,05 entspr. 4,31 CO <sub>2</sub>
Aeq. = 507		

Die Wirkungsweise des Ammoniak's auf das Schwefelbasische Quecksilberacetat, und die Bildung des Ammoniakderivat's des letzteren wären demnach graphisch in folgender Weise auszudrücken:



Es ist indessen nicht möglich ein Salz genau von der eben bezeichneten theoretischen Formel zu erzielen. Denn das bei der Einwirkung des Ammoniak's auf das schwefelbasische Quecksilberacetat gebildete essigsäure Ammoniumoxyd wirkt im Momente seiner Entstehung auf das Amidquecksilber und auf das Acetat in energischer Weise lösend ein; daher haben die Analysen dieser orangen Verbindung immer mehr Schwefelquecksilber, und weniger Platinsalmiak und Kohlensäure gegeben, als der theoretischen Formel entsprechen sollte. Ebenso schwie-

rig ist es, diese Verbindung immer von gleicher Farbe zu erhalten. Denn auch bei der sorgfältigsten Darstellungsweise des Quecksilberacetat's lässt sich immer darin mehr oder weniger Oxydulsalz nachweisen, was zu beobachten ich so häufig Gelegenheit gehabt habe. Bei der Behandlung eines solchen verunreinigten Salzes mit Ammoniakliquor kann dann durch die Gegenwart des Oxydulsalzes die ganze Verbindung mehr oder weniger missfarbig werden.

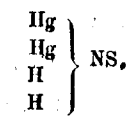
Von immer gleicher Zusammensetzung lässt sich das Salz erhalten, wenn man auf das möglichst wenig Oxydulsalz enthaltende, schwefelbasiische Quecksilberacetat so lange Ammoniakliquor unter fortwährendem Umrühren des Ganzen einwirken lässt, bis die Verbindung, was sehr schnell geschieht, eine schöne orange Farbe angenommen hat. Die überstehende Flüssigkeit wird jetzt durch Abgiessen von dem Niederschlage entfernt, der Rest der Flüssigkeit rasch mit einer Pipette abgehoben, und das Salz dann zwischen Fliesspapier bei gelinder Wärme getrocknet.

Als Analogon dieser complicirten Verbindung lässt sich das bekannte Quecksilberamioxysulfat (basisches Amisulfat) von der Formel:  $3\text{HgO}, \text{SO}_3 + \text{HgNH}_2$ , <sup>22)</sup> betrachten, welches als weisses schweres Pulver bei der Einwirkung von Ammoniakliquor sowohl auf das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd, als auch auf das basische, den Turpeth, hervorgeht.

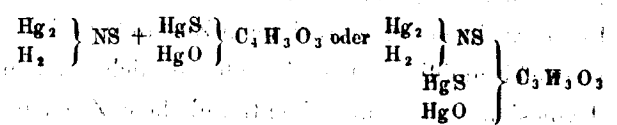
Gleich wie das Quecksilberamioxysulfat betrachtet wird als eine Verbindung von Quecksilbersulfat, Oxyd und Amidid ( $2\text{HgO}, \text{HgH}_2\text{N} + \text{HgO}, \text{SO}_3$ ), ebenso lässt sich auch dieses Ammoniakderivat des schwefelbasiischen Acetat's betrachten als eine Verbindung von Quecksilberacetat, Sulfuret und Amidid,

22) Hirzel, Liebig's Jahresber. 1852, S. 420. Millon, Annales der Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 211.

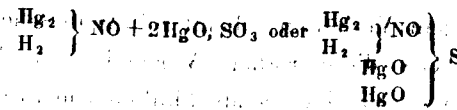
und es wäre dann zu formuliren:  $2\text{HgS}, \text{HgH}_2\text{N} + \text{HgO}, \text{A}$ . Es lässt sich noch eine andere Anschauungsweise hinsichtlich der rationellen Constitution dieser letzteren Verbindung geltend machen. Man kann nämlich annehmen, dass das bei der Einwirkung des Ammoniak's auf das schwefelbasiische Acetat gebildete Amidquecksilber mit einem Aeq. Schwefelquecksilber in engere Verbindung trete zu Dimercurammoniumsulfuret:



welches dann weiter mit einem Aeq. noch unzersetzten, schwefelbasiischen Acetat's verbunden zu denken ist. Nach dieser Anschauungsweise wäre unser Salz ein Quecksilberacetat, welches gleichzeitig durch ein Aeq. Schwefelquecksilber und ein Aeq. Dimercurammoniumsulfuret (das ist Schwefelammonium, in welchem zwei Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Quecksilber vertreten sind) basisch gemacht ist, und wäre demnach zu formuliren.



Auf analoge Weise liesse sich das Quecksilberamioxysulfat als ein Turpeth betrachten, in welchem ein Aeq. Quecksilberoxyd vertreten ist durch ein Aeq. Dimercurammoniumoxyd (das ist Ammoniumoxyd, in dem zwei Aeq. Quecksilber durch zwei Aeq. Wasserstoff substituirt sind). Hiernach könnte man diese letztere Verbindung formuliren:



Die anderen schwefelbasiischen Quecksilbersalze werden durch Ammoniakliquor entweder sogleich oder nach längerer

Zeit geschwärzt. Diese schwarzen Sedimente verändern sich selbst beim anhaltenden Erhitzen mit dem Ammoniak nicht weiter. Eine merkwürdige Veränderung erleiden jedoch die schwefelbasischen Salze, wenn man sie im frisch bereiteten Zustande gleichzeitig mit einem Aeq. eines Ammonsalzes und mit überschüssiger Kalilösung stark erhitzt. Wird nämlich das Sulfuretochlorid mit gelöstem Chlorammonium, oder das Sulfuretosulfat mit schwefelsaurem Ammoniumoxyde zusammengebracht, darauf das Ganze in einem Reagensglase plötzlich und stark über der Spiritusflamme erhitzt, so geht die weisse Farbe des Quecksilbersalzes anfänglich in eine gelbe, dann graue bis schwarze über, und beim weiteren Erhitzen nehmen die untersten Partikelehen des Sedimentes, welche der Einwirkung der Flamme am meisten ausgesetzt sind, eine rothe Farbe an. Bei fortgesetztem Erhitzen schreitet dann diese Farbe schnell durch die ganze Masse der Substanz fort. Auf diese Weise sind aus dem Sulfuretochloride, Sulfate, Nitate und Acetate solche ziegelrothe Körper dargestellt worden.

Beim Erhitzen im getrockneten Zustande verhalten sie sich dem schwefel-amidbasischen Acetate ähnlich, indem sie sich ohne Explosion, aber mit eigenthümlichem Zischen zersetzen. Fixe Alkalien verändern sie durchaus nicht; aber beim Erhitzen mit den alkalischen Sulfureten wird ein reicher Strom von Ammoniakgas entwickelt. Säuren wandeln sie in weisse Verbindungen um. In Wasser suspendirt, werden sie durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt, es entsteht Schwefelquecksilber, und ein Ammonsalz ist in der Lösung nachzuweisen.

Aus diesem Verhalten scheint mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass diese rothen Verbindungen dem schwefel-amidbasischen Quecksilberacetate ähnlich constituirt sind. Ihre quantitative Zusammensetzung hat man bis jetzt noch nicht ermitteln können.

## Einige Bemerkungen über das Verhalten des Schwefelquecksilbers zum Quecksilberoxyde.

Ueber das Verhalten des Schwefelquecksilbers zum Quecksilberoxyde sagt H. Rose<sup>23)</sup>: „Es glückte mir auch nicht eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber darzustellen. Ich digerirte frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit feuchtem Schwefelquecksilber und Wasser lange Zeit, ohne sie hervorbringen zu können.“ Dagegen ist hier zu bemerken, dass beim Zusammenbringen von frisch gefälltem, in Wasser suspendirtem Schwefelquecksilber mit mehreren Aeq. frisch gefällten gelben Quecksilberoxyd's dunkel- bis hell grasgrüne pulverförmige Substanzen entstehen. Ein Aeq. Schwefelquecksilber giebt mit drei Aeq. Quecksilberoxyd ein dunkelgrünes, mit 4, 5 und 6 Aeq. desselben ein weniger oder mehr hellgrünes Pulver. Werden grössere Quantitäten dieser Quecksilberverbindungen mit Wasser zusammengebracht, so zeigt ein in das Ganze hineingebrachtes Thermometer im Augenblicke der Vereinigung der beiden Componenten allmählich ein Steigen der Temperatur um mehrere Grade an.

Jedenfalls findet beim Zusammenbringen von frisch gefälltem Schwefelquecksilber mit frisch gefälltem Quecksilberoxyde in bestimmten Verhältnissen unter Wärmeentwicklung eine chemische Verbindung statt. Dafür spricht auch das Kriterium, nach welchem die Verbindung der Körper als eine chemische bezeichnet wird, wenn bei der Vereinigung ungleichartiger Substanzen ein gleichartiges, mit anderen Eigenschaften, als mit denen der einzelnen Componenten, begabtes Ganze entsteht.

Hier wäre noch anzuführen, dass eine innige Mischung von trockenem Schwefelquecksilber mit 6 bis 8 Aeq. getrockneten gelben Quecksilberoxyd's noch eine schwarze Farbe besitzt.

23) Pogg. Annalen d. Chem. u. Phys. Bd. XIII., Seite 69.

## **Thesen.**

---

1. Die Aequivalentzahlen homologer unorganischer Elemente zeigen unter sich ebenso constante Differenzen, wie die Aequivalentzahlen der organischen zusammengesetzten Radicale, welche zu einer natürlichen Gruppe gehören.
  2. Die salpetrige Säure ist keine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs.
  3. Die Isomerieen im engeren Sinne können durch den Allotropismus dieses oder jenes Grundstoffes erklärt werden.
  4. Einer chemischen Verbindung können verschiedene rationelle Formeln beigelegt werden.
  5. Aldehydradiale können die Rolle von Alkoholradicalen spielen.
  6. Das Hahnemannsche Präcipitat ist eine Amidverbindung.
-